



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 613 977 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94102779.9**

(51) Int. Cl. 5: **D06P 1/642, D06P 3/66**

(22) Anmeldetag: **24.02.94**

(30) Priorität: **02.03.93 DE 4306432**

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.94 Patentblatt 94/36

Brüningstrasse 50

D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder: von der Eltz, Andreas, Dr.

Eschersheimer Landstrasse 514

D-60433 Frankfurt am Main (DE)

Erfinder: Schrell, Andreas, Dr.

Gersthofer Strasse 13

D-65929 Frankfurt am Main (DE)

Erfinder: Russ, Werner Hubert, Dr.

Wingertstrasse 8a

D-65439 Flörsheim/Main (DE)

(50) Verfahren zum Bedrucken und Färben von Textilien.

(51) Verfahren zum Bedrucken und Färben von flächigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) zunächst eine wäßrige Lösung, enthaltend ein unter Fixierbedingungen alkalisch wirkendes Mittel sowie eine Verbindung, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, welche auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, unter Anwendung eines Druckverfahrens auf das flächige Fasermaterial aufbringt, dann
- b) das flächige Fasermaterial einer Fixierbehandlung unterzieht, wobei das flächige Fasermaterial modifiziert wird, und schließlich gegebenenfalls
- c) das modifizierte flächige Fasermaterial einmal oder mehrmals nach einem üblichen Auszieh- oder Klotzverfahren färbt.

EP 0 613 977 A1

Es ist bekannt, daß Textilien, wie Gewebe oder Gewirke, die Cellulosefasern enthalten, nach verschiedenen Verfahren mit anionischen Farbstoffen bedruckt werden können. Prinzipiell unterscheidet man zwischen einer Direktdrucktechnik, einer indirekten, der sogenannten Reservedrucktechnik und einer Ätzdrucktechnik. Beim Ätzdruck wird die Färbung örtlich zerstört, während beim Reservedruck eine farblose Masse, die sogenannte Reserve, aufgetragen wird, die auf mechanische oder chemische Weise die Fixierung ganz oder teilweise verhindert. Gibt man zur Reserve einen Farbstoff hinzu, beispielsweise einen Küberfarbstoff, so erhält man eine Buntreserve, andernfalls eine Weißreserve.

In neuerer Zeit kommt zu den klassischen Färbenmethoden der Druck-, Auszieh- und Klotz-Verfahren eine moderne Sprühtechnik hinzu, die unter dem Namen "Ink-Jet-Printing" zuerst auf Papier, später auch auf Textil angewendet wurde. Das Ink-Jet- oder Tintenstrahlverfahren bietet von den berührungslosen Druckverfahren die einzige Möglichkeit, schnell, leise und in hoher Auflösung farbige Bilder wiederzugeben. Beim Tintenstrahlverfahren verwendet man üblicherweise wäßrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat (Papier, Textil) gesprührt werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepreßt wird und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Papier oder in einen Farbfänger gelenkt wird, und einem unterbrochenen Tintenstrahl- oder Drop-on-Demand-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem Drop-on-Demand-Verfahren wird über einen piezoelektrischen Kristall oder einen Heizdot (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. (Text. Chem. Color., 19(8), 23 bis 29; Text. Chem. Color., 21(6), 27 bis 32).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein wirtschaftliches und ökologisch günstiges Verfahren zum Bedrucken und Färben von flächigen Fasermaterialien unter Verwendung von Ausziehfarbstoffen oder Klotzfarbstoffen zur Verfügung zu stellen, wobei ein-, zwei- oder mehrfarbig gefärbte Ware entsteht.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man das flächige Fasermaterial, vorzugsweise Cellulosefasermaterial, zunächst durch Aufbringen einer Verbindung, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, wobei diese Aminogruppen auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, vor behandelt und modifiziert und wobei das Aufbringen der besagten Verbindung unter Anwendung eines Druckverfahrens, vorzugsweise der Ink-Jet-Sprühtechnik oder einer anderen berührungslosen Minimalauftragssprühtechnik, durchgeführt wird und anschließend das modifizierte Fasermaterial einmal oder mehrmals nach dem Auszieh- oder Klotzverfahren färbt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken und Färben von flächigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) zunächst eine wäßrige Lösung, enthaltend ein unter Fixierbedingungen alkalisch wirkendes Mittel sowie eine Verbindung, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, welche auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, unter Anwendung eines Druckverfahrens, vorzugsweise der Ink-Jet-Sprühtechnik oder einer anderen berührungslosen Minimalauftragssprühtechnik, auf das flächige Fasermaterial aufbringt, dann
- b) das flächige Fasermaterial einer Fixierbehandlung unterzieht, wobei das flächige Fasermaterial modifiziert wird, und schließlich gegebenenfalls
- c) das modifizierte flächige Fasermaterial einmal oder mehrmals nach einem üblichen Auszieh- oder Klotzverfahren färbt.

Unter Fasermaterial werden natürliche und synthetische Fasermaterialien verstanden, die Hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen enthalten, wie Seide, Wolle und andere Tierhaare sowie synthetische Polyamidfasermaterialien und Polyurethanfasermaterialien, beispielsweise Polyamid-4, Polyamid-6 und Polyamid-11, und insbesondere Fasermaterialien, die den Grundkörper der α,β -Glucose enthalten, wie Cellulosefasermaterialien, beispielsweise Baumwolle, Hanf, Jute und Leinen, und deren regenerierten Abkömmlinge, wie Viskoseseide und Zellwolle, oder Mischungen aus solchen Fasermaterialien, wobei das Fasermaterial im vorliegenden Druckverfahren als flächenhaftes Gebilde (Stückware), wie Gewebe oder Gewirke, vorliegen muß.

Für die erfindungsgemäße Färbeweise sind alle wasserlöslichen, vorzugsweise anionischen Farbstoffe, die bevorzugt eine oder mehrere Sulfon- und/oder Carboxygruppen besitzen und die gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthalten können, geeignet. Sie können außer der Klasse der faserreaktiven Farbstoffe der Klasse der Azo-Entwicklungsfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Küberfarbstoffe und der Säurefarbstoffe angehören, die beispielsweise Azofarbstoffe, Kupferkomplex-, Kobaltkomplex- und Chromkomplex-Azofarbstoffe, Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-, Kupferformazan- und Triphendioxazinfarbstoffe sein können. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben, beispielsweise in EP-A-0 513 656, und dem Fachmann allseits geläufig.

Unter alkalisch wirkenden Mitteln werden beispielsweise Alkalihydroxid, Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat, wobei Alkali vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet, sowie auch solche Verbindungen verstanden, die erst unter Fixierbedingungen eine alkalische Wirkung zeigen, beispielsweise Alkalitrichloracetat, Alkaliacetat, Alkaliformiat, Alkalifluorid, Alkalicitrat, Alkalitartrat, Alkalimalonat und Alkalioxalat, wobei 5 Alkali vorzugsweise Lithium, Natrium oder Kalium bedeutet, insbesondere Natriumtrichloracetat, Natriumformiat, Natriumcitral, Kaliumcitrat, Natriumtartrat, Natriumoxalat und Kaliumfluorid. Auch ein Gemisch der genannten Alkalosalze kommt in Betracht.

Die Konzentration der alkalisch wirkenden Mittel in der wäßrigen Lösung beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%. In der Regel stellt sich beim Fixieren ein pH-Wert zwischen 10 und 14 ein, 10 bei den Alkalicarbonsäure-Salzen liegt der erreichbare pH-Wert bei 8 bis 10.

Neben der Vorbehandlungssubstanz und dem alkalisch wirkenden Mittel kann die wäßrige Lösung noch weitere übliche Additive enthalten, beispielsweise Druckverdicker wie Alginat, Johannisbrotkernmehl, Pflanzengummi oder Stärkederivate.

Als Druckverfahren kommen der Reliefdruck, Rouleauxdruck, Handfilmdruck, Flachfilmdruck, Rotationsfilmdruck, Modelldruck, Spritzdruck, Bürstdruck, Orbisdruck, Garndruck, Kettdruck und vorzugsweise der 15 Tintenstrahldruck in Betracht.

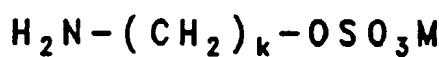
Die Fixierung der genannten Vorbehandlungsmittel auf der Faser kann durch Heißdampf, Trockenhitze, Mikrowellen, Radiowellen oder eine andere geeignete Energieübertragungsmethode erfolgen. Im Falle der Anwendung von Wärme liegen die Temperaturen zweckmäßigerverweise zwischen 60 und 230 °C, vorzugsweise 20 zwischen 90 und 190 °C. Die Zeitdauer dieser Hitzebehandlung beträgt bei Heißluft etwa 20 Sekunden bis 6 Minuten, bei Sattdampf (102 °C) etwa 3 bis 20 Minuten und bei Heißdampf (130 °C) etwa 2 bis 15 Minuten.

Die Nachbehandlung des modifizierten Fasermaterials erfolgt durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser und gegebenenfalls durch Behandeln in einem eine geringe Menge einer Säure, wie Essigsäure, 25 enthaltenden wäßrigen Bad zur Entfernung des Alkalis aus dem Fasermaterial und anschließendes Trocknen.

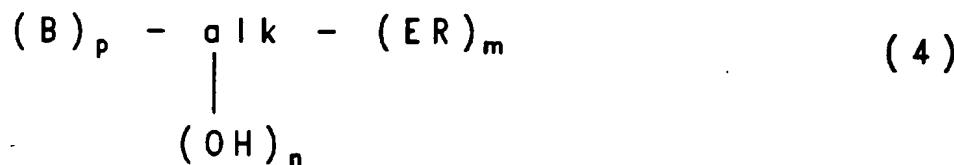
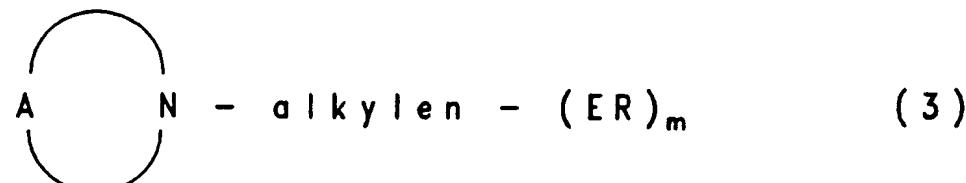
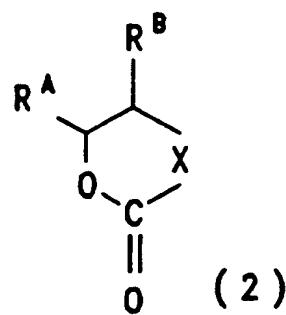
Dann wird das vorbehandelte Fasermaterial nach einem Auszieh- oder Klotzverfahren gefärbt. Beispielsweise wird die Ware in einem Färbebehälter mit einer 60 °C heißen Farbstofflösung blau gefärbt. Nach 30 Minuten entnimmt man die gefärbte Ware und kocht sie mit Seifenlauge. Es sind nur die vorbehandelten Stellen blau gefärbt. Zusätzlich ist es nun möglich, die teilweise blau gefärbte Ware einem weiteren Färbeprözeß zu unterziehen, wobei die Farbstofflösung das zum Färben übliche Salz und Alkali enthält. Ist der gewählte Farbstoff beispielsweise gelb, so werden die nicht vorbehandelten Stellen gelb gefärbt und die blau gefärbten Stellen erscheinen nun durch Überfärben grün. Es entsteht also ein grünes Muster auf gelbem Grund.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß bei einfarbigen Mustern kein Salz ins Abwasser gelangt, die neutralen Färbelösungen beliebig aufkonzentrierbar sind und daß keine Druckfarbstoffe erforderlich sind. Es werden brillante Färbungen in hellen und tiefen Tönen mit guter Farbstärke erhalten. Unterschiedlich tief gefärbte Nuancen des gleichen Farbtone sind durch Verwendung des Tintenstrahl-Verfahrens sehr einfach erzielbar, so durch Steuerung der Auftragsmenge der Vorbehandlungsfolte, z. B. 40 durch mehrfaches Überdrucken derselben Zeile, oder auch durch Aufrasterung und Drucken eines feinen Punkterasters, das bei heutigen Ink-Jet-Drucken, je nach Verfahren, sogar über 400 dpi liegen kann. Ohne einen Neuansatz der Vorbehandlungsfolte lassen sich so eine Vielzahl von Farbintensitäten (Farbsättigungen) erhalten.

Die zur Vorbehandlung und Modifizierung des flächigen Fasermaterials in Betracht kommenden 45 Verbindungen sind insbesondere Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (1), (2), (3) und (4)



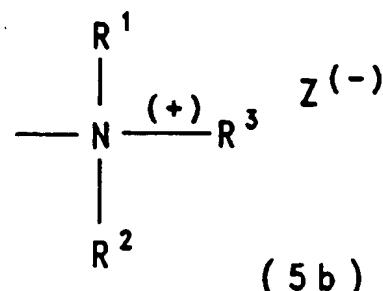
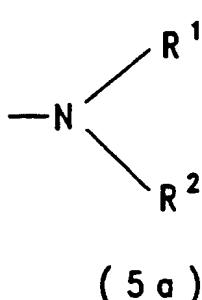
(1)



in welchen bedeuten:

M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium;

35 k ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 2;

R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (5a) oder (5b)

50

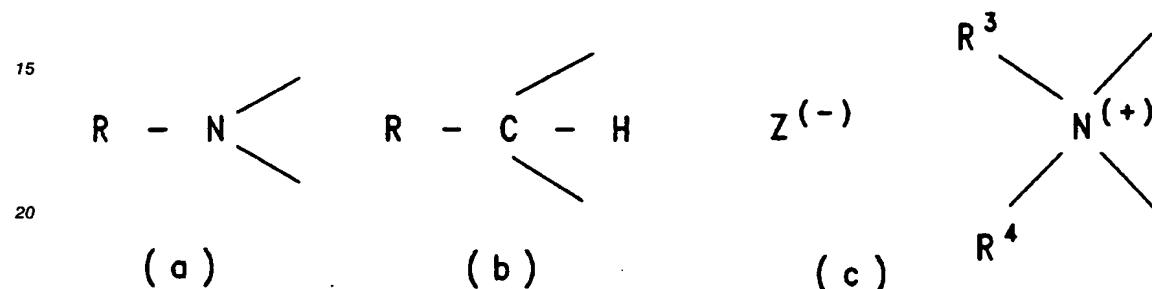
R¹ substituiert sein kann, in welchen Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,

R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

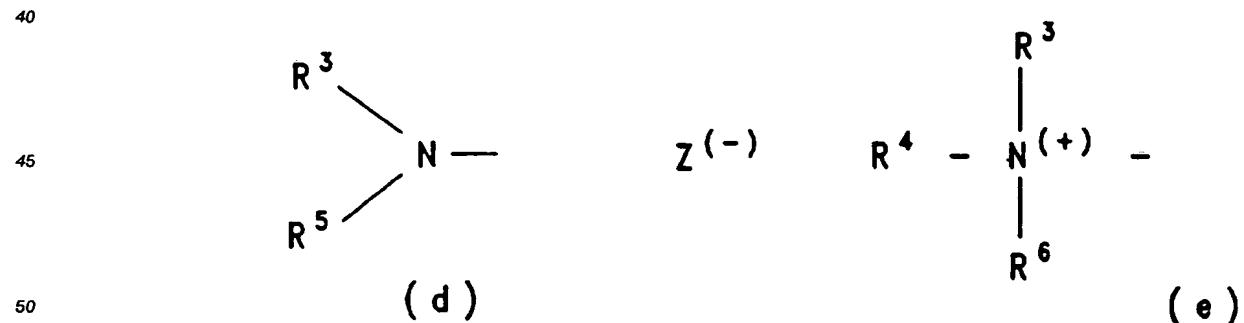
R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder

R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom einen aus einem Alkylenrest von 5 bis 8 C-Atomen oder zwei Alkylenresten von 1 bis 4 C-Atomen und einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe der Formel -NH- gebildeten gesättigten heterocyclischen Rest darstellen-

	$Z^{(-)}$	len, wie beispielsweise den N-Piperazin-, N-Piperidin- oder N-Morpholin-Rest, und ein Anion bedeutet, wie beispielsweise das Chlorid-, Hydrogensulfat- oder Sulfatanion;
	R^B	hat eine der für R^A angegebenen Bedeutungen;
5	X	ist eine Gruppe -O- oder -NH-;
	ER	ist eine Estergruppe;
	A und N	bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylengruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Ringes, bevorzugt eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes, wie beispielsweise des Piperazin-, Piperidin- oder Morphinoliringes, worin
10	A	ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



25	R	ist, in welchen ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 1 bis 4 C-Atomen, bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, ist, die durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
30		
35	R ³	Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
	R ⁴	Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
	Z ⁽⁻⁾	ein Anion bedeutet, wie beispielsweise das Chlorid-, Hydrogensulfat- oder Sulfatanion;
	B	ist die Aminogruppe der Formel H ₂ N- oder eine Amino-bzw. Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)



55	R³, R⁴ und Z⁽⁻⁾ R⁵ R⁶ p	in welchen eine der obengenannten Bedeutungen besitzt und Methyl oder Ethyl ist und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet; ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1; alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen,
----	---	--

bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter, bevorzugt geradkettiger, Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist;

5 alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter, bevorzugt geradkettiger, Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist, und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen;

10 m ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

n ist eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

15 die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen in den Verbindungen (3) und (4) können sowohl an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylenrestes gebunden sein.

Bevorzugt stellt nur einer der Reste R^A und R^B eine Alkylgruppe mit einer Gruppe der Formel (5a) oder (5b) dar.

Die für die obigen Formelreste erwähnten Alkyl-, Alkenyl- und Alkylenreste können geradkettig oder verzweigt sein. Die einzelnen Formelreste können, im Rahmen ihrer gegebenen Bedeutung, zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

Solche erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen (1), (2), (3) und (4) sind beispielsweise β -Sulfatoethylamin, 2-Oxo-1,3-oxazolidin, 4-Aminomethyl-2-oxo-1,3-oxazolidin, 5-Aminomethyl-2-oxo-1,3-oxazolidin, 4-(Trimethylammonium-methyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-chlorid, 5-(Trimethylammonium-methyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-chlorid, 1-(Trimethylammonium-methyl)-ethylencarbonat-chlorid, N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, N-[β -(β -Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, die Salze des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan, wie 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 30 2,3-Disulfato-1-amino-propan und 1,3-Disulfato-2-amino-propan sowie Derivate dieser Verbindungen mit einer anderen Estergruppe statt der Sulfatogruppe, wie mit der Phosphatogruppe, einer Alkanoyloxygruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie der Acetoxygruppe, der p-Tosyloxy- und 3,4,5-Trimethyl-phenylsulfonyloxy-Gruppe.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen (2) können gemäß bekannten Verfahrensweisen hergestellt werden, wie sie zahlreich in der Literatur beschrieben sind (s. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band E4, Seiten 82 bis 88 und 192 ff.), so beispielsweise durch Umsetzung eines Alkandiols, das in der Seitenkette eine latente stickstoffhaltige funktionelle Gruppe aufweist, mit Phosgen in wässriger Lösung bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 zur Herstellung der hetero-cycloaliphatischen Carbonate oder beispielsweise durch Umsetzung von Aminoalkanolen mit Phosgen in wässriger Lösung zu den hetero-cycloaliphatischen Carbaminsäureverbindungen (2-Oxo-1,3-oxazolidinen).

40 Analog können die Verbindungen (1) durch Veresterung der entsprechenden Alkohole mit Schwefelsäure hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen (3) und (4) können so hergestellt werden, daß man deren entsprechende hydroxygruppenhaltige Verbindungen in üblicher Weise durch Umsetzung mit den 45 Säuren bzw. den entsprechenden Acylierungsmitteln verestert, wobei man, sofern man von aminogruppenhaltigen Verbindungen mit mehr als einer Hydroxygruppe ausgeht, bevorzugt nur eine dieser Hydroxygruppen verestert. Solche Verfahrensweisen sind in der Literatur bekannt; die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen kann analog solchen bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden. So wird beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band VI/2, Seiten 452 bis 457, 50 und Band E11, Seiten 997 ff., die Veresterung von Aminoalkoholen zu deren Schwefelsäureestern beschrieben. Weitere gängige Modifizierungen solcher Verfahrensweisen beruhen darauf, daß man beispielsweise den Aminoalkohol in einem großen Überschuß an rauchender Schwefelsäure einführt (s. Chem. Ber. 51, 1160) oder auf der Verwendung indifferenter Lösungsmittel, die als Reaktionsmedium bei der Veresterung dienen, wobei der Einsatz äquimolarer Mengen an konzentrierter Schwefelsäure möglich ist (s. DE-PS 825 55 841). Veresterungs- und Acylierungsmittel, die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen dienen können, sind bspw. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, niedere Alkancarbonsäuren und deren Chloride oder Anhydride, wie bspw. Essigsäure (Eisessig) und Acetanhydrid, Benzolsulfonsäure und die am Benzolkern durch

Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Carboxy, niederes Alkyl, niederes Alkoxy und Nitro substituierten Benzolsulfonsäuren bzw. deren Sulfochloride. Beispielsweise kann man die Sulfatoverbindungen aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen herstellen, indem man die Hydroxyverbindungen in die erforderliche Menge, d. h. bevorzugt äquimolare Menge, konzentrierter Schwefelsäure eingibt und sie bei einer Temperatur zwischen 5 und 30 °C einige Zeit bis zur vollständigen Lösung verröhrt. Man isoliert sie aus der Schwefelsäurelösung durch Aufgießen der Lösung auf Eis und Neutralisation, durch Fällung der Sulfationen mittels Calciumcarbonat als Calciumsulfat und anschließende Filtration und Eindampfen der wäßrigen Lösung. Am Beispiel der Sulfatoverbindungen erhält man kristalline oder halbkristalline Substanzen, die direkt in den Prozeß der Modifizierung des Fasermaterials eingesetzt werden können.

Neben den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3) und (4) sind auch bestimmte Silane, die in EP-A-0 513 656 offenbart sind, als Vorbehandlungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Werden solche Silane als Vorbehandlungsmittel eingesetzt, so wird auf eine Alkalizugabe in die wäßrige Vorbehandlungslösung verzichtet und die Fixierung mit Heißdampf durchgeführt.

Die Konzentration der besagten Vorbehandlungsmittel in der wäßrigen Lösung liegt in der Regel zwischen 1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhältlichen Färbungen der modifizierten Cellulosefasermaterialien benötigen, wie bereits erwähnt, nach der Fixierung des Farbstoffes auf dem Substrat keine weitere Nachbehandlung, insbesondere keinen aufwendigen Nachbehandlungsprozeß unter Einbeziehung einer Wäsche. Sofern überhaupt erforderlich, genügt ein übliches ein- oder mehrmaliges Spülen des gefärbten Substrates mit warmem oder heißem und gegebenenfalls kaltem Wasser, das gegebenenfalls ein nichtionogenes Netzmittel oder ein faserreaktives Nachbehandlungsmittel enthalten kann, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus einem Mol Cyanurchlorid und zwei Mol 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin, aus äquivalenten Mengen an Cyanurchlorid, 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin und 4,8-Disulfo-2-amino-naphthalin oder aus äquivalenten Mengen an Cyanurchlorid, 4-Sulfo-anilin und 4,8-Disulfo-2-aminonaphthalin. Die Verwendung eines faserreaktiven Nachbehandlungsmittels empfiehlt sich dann, wenn das erfindungsgemäß modifizierte Fasermaterial nur in leichten Farbtiefen gefärbt wurde oder ein Farbstoff eingesetzt wurde, der keine zufriedenstellende Faseraktivität besitzt. In diesen Fällen sind noch ausreichend färbeaktive Stellen auf der modifizierten Faser vorhanden, die beispielsweise mit anderen Farbstoffen in mit diesen Farbstoffen verunreinigten Spülwässern zu reagieren vermögen. Durch diese Nachbehandlung werden die noch aktiven Stellen der erfindungsgemäß modifizierten Faser desaktiviert, und man erhält auch bei einem in einem technischen Prozeß verwendeten, mit Farbstoffen verunreinigten Spülwasser die ursprünglich gewünschte klare Färbung. Darüberhinaus ist eine Kochendbehandlung des gefärbten Substrates mit einer Waschlösung zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften nicht erforderlich.

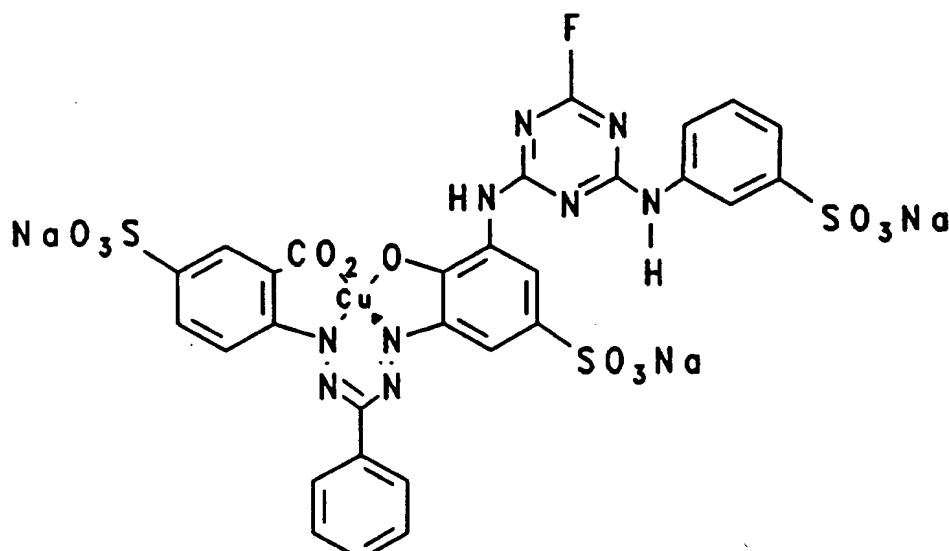
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bedrucktes und gefärbtes flächiges Fasermaterial.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

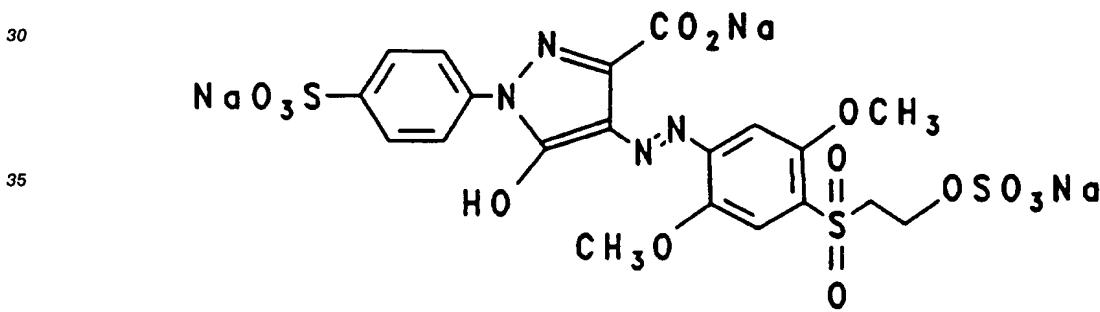
40 Beispiel 1

Ein Gewebe aus gebleichter Baumwolle wird mit einer wäßrigen Druckpaste, die in 1000 Teilen 600 Teile einer 4 %igen Verdickung, bestehend aus 50 g/l Alginat und 5 g/l eines Wasserenthärters, 50 Teile N-(2-Sulfatoethyl)-piperazin, 50 Teile Natriumhydroxid und 300 Teile Wasser enthält, im Flachfilmdruck bedruckt. Das bedruckte Gewebe wird zunächst bei 60 bis 80 °C getrocknet und anschließend 10 Minuten mit Sattdampf bei 102 °C gedämpft. Das nicht sichtbare Druckmuster wird anschließend 5 Minuten bei 80 °C gewaschen, um überschüssiges Alkali und Verdicker zu entfernen.

Das so vorbehandelte Gewebe wird dann in einem Verhältnis von 1:10 einer wäßrigen Farbstoffflotte, die 2 % (bezogen auf das Gewicht des Gewebes) eines elektrolythaltigen Farbstoffs der Formel (bekannt aus Beispiel 3 der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 557 141)



- enthält, während 30 Minuten bei 60°C ausgesetzt. Nach Beendigung des Färbevorganges wird das Gewebe gespült, bei 60°C kurz geseift und nochmals gespült. Man erhält ein Tuch, das nur an der Stelle, an der sich das Druckmuster befindet, blau gefärbt ist.
- 25 Zur Erzielung weiterer Farbeffekte färbt man das Gewebe anschließend beispielsweise nach einem herkömmlichen Ausziehverfahren mit dem elektrolythaltigen Farbstoff der Formel (bekannt aus der europäischen Patentschrift 158 233, Beispiel 1)

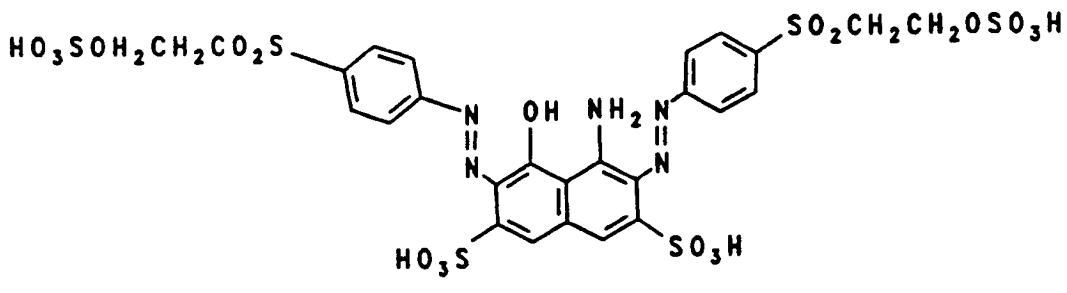


unter Zusatz der sonst üblichen Salz- und Alkalimengen bei 60 bis 80°C. Nach einer gängigen Fertigstellung der Färbung erhält man ein im Fond brillant gelb gefärbtes und auf dem Druckmuster grün gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Gebrauchseigenschaften.

45 Beispiel 2

- Auf ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird beispielsweise auf einem Ink-Jet-Flachbettdrucker unter ausschließlicher Bewegung des Druckkopfes mit einer wäßrigen Lösung, die in 1000 Teilen 100 Teile N-(2-Sulfatoethyl)-piperazin und 75 Teile Natriumhydroxyd enthält, ein zuvor mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Grafikprogrammes ein Muster gedruckt. Anschließend setzt man das Gewebe einer Fixierung im Satt dampf bei 102°C während 10 Minuten aus. Man spült die Baumwolle gründlich mit Wasser, seift gegebenenfalls bei 80°C, spült nochmals und verfährt zur Färbung des Flächengewirkes wie unter Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch einen Farbstoff der Formel

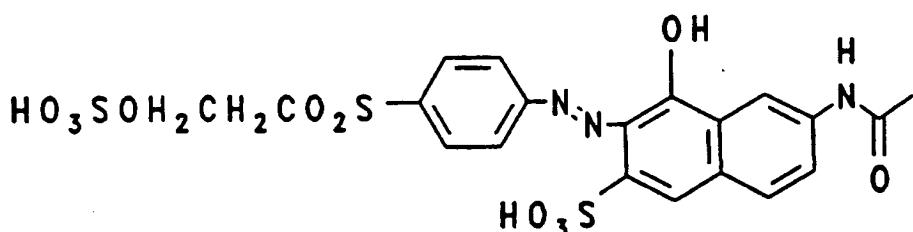
55



in einer 6 %igen Lösung, bei einem Flottenverhältnis von 1:10 (bezogen auf das Textilgewicht). Nach dem Auskochen der gefärbten Ware ist nur das Muster blauschwarz gefärbt. Für die Fondfärbung wird der aus der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 061 151 bekannte Farbstoff der Formel

15

20



25

(in Form des Alkalimetallsalzes) eingesetzt. Das Druckmuster erscheint somit tiefschwarz und der Fond orange.

Auf diese Weise gelingt auch die Fertigung komplizierter Farbmuster auf einer textilen Wirkware.

30 Beispiel 3

Ein Gewebe aus gebleichter Baumwolle wird mit einer wäßrigen Lösung, die in 1000 Teilen 100 Teile N-(2-Sulfatoethyl)-piperazin, 200 Teile Natriumformiat und 650 Teile Wasser enthält, bedruckt (z. B. im Rotationsfilmdruck). Das bedruckte Gewebe wird 8 Minuten mit Heißdampf bei 130 °C gedämpft. Das nicht sichtbare Druckmuster wird anschließend 5 Minuten bei 80 °C gewaschen, um Überschüssiges Alkali zu entfernen.

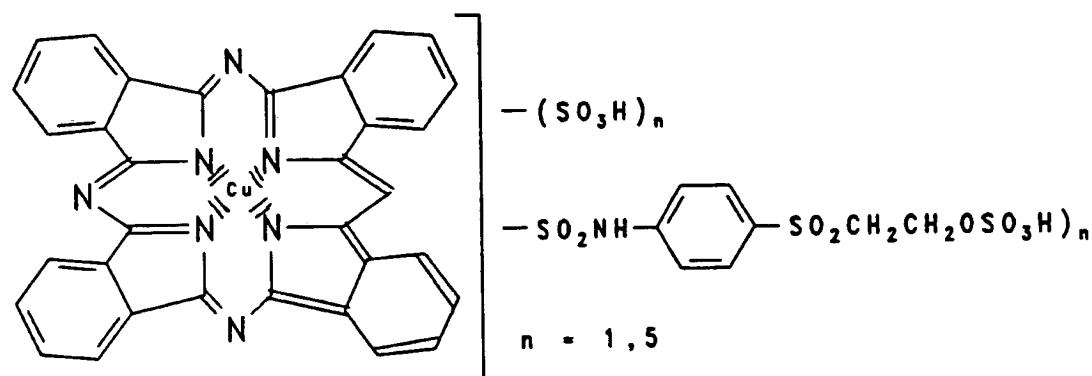
Das so vorbehandelte Gewebe wird dann in einem Verhältnis von 1:10 einer wäßrigen Farbstoffflotte, die 2 % (bezogen auf das Gewicht des Gewebes) eines elektrolythaltigen Farbstoffs der Formel (bekannt aus Beispiel 2 der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 1 179 317) enthält,

40

45

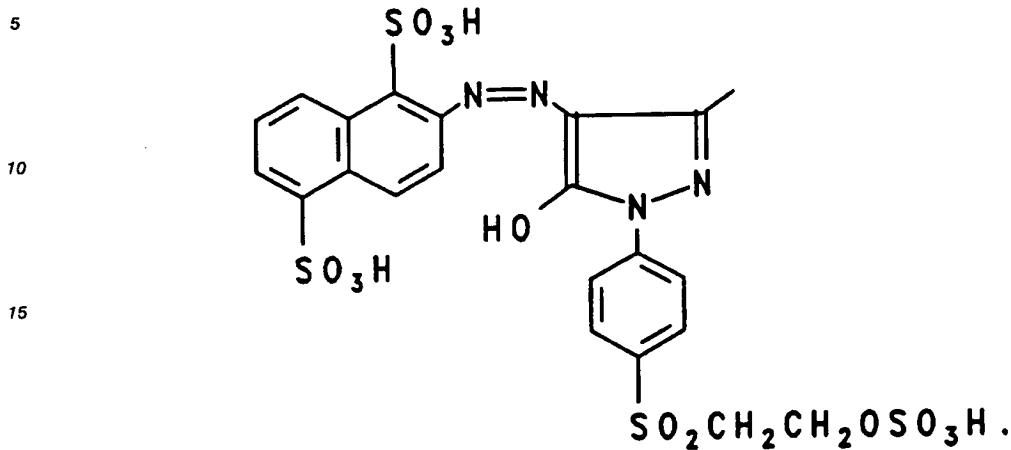
50

55



während 30 Minuten bei 60 °C ausgesetzt. Nach Beendigung des Färbevorganges wird das Gewebe gespült, bei 60 °C kurz geseift und nochmals gespült. Man erhält ein Tuch, das nur an der Stelle, an der sich das Druckmuster befindet, türkisblau gefärbt ist.

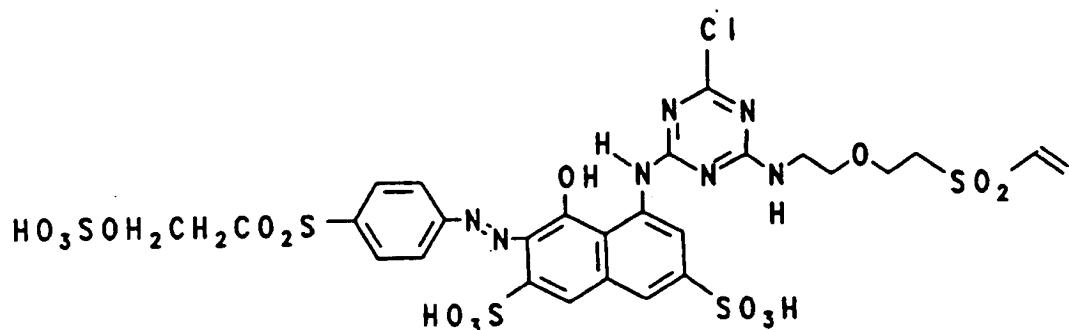
Zur Erzielung weiterer Farbeffekte färbt man das Gewebe anschließend beispielsweise nach einem herkömmlichen Ausziehverfahren mit dem elektrolythaltigen Farbstoff der Formel



Es entsteht ein brillantgrünes Muster auf gelbem Grund mit hohen Gebrauchsechtheiten.

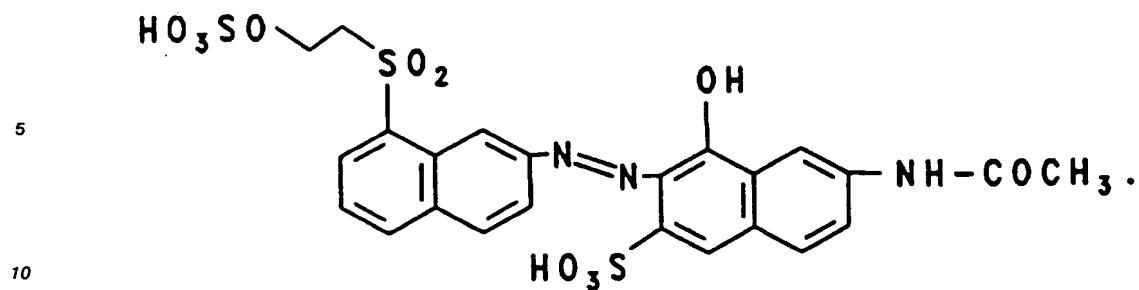
Beispiel 4

Ein Gewebe aus gebleichter und mercerisierter Baumwolle wird mit einer wäßrigen Lösung, die in 1000 Teilen 100 Teile 2-Oxo-1,3-oxazolidin, 200 Teile Natriumcitrat und 650 Teile Wasser enthält, mit einem Tintenstrahldrucker bedruckt. Das bedruckte Gewebe wird 5 Minuten mit Heißluft von 160°C fixiert. Das nicht sichtbare Druckmuster wird anschließend 5 Minuten bei 80°C gewaschen, um Überschüssiges Alkali zu entfernen. Das so vorbehandelte Gewebe wird dann in einem Verhältnis von 1:10 einer wäßrigen Farbstoffflotte, die 3 % (bezogen auf das Gewicht des Gewebes) eines elektrolythaltigen Farbstoffs der Formel (bekannt aus EP-OS 0 144 766, Beispiel 5) enthält,



für 30 Minuten bei 60°C ausgesetzt. Nach Beendigung des Färbevorganges wird das Gewebe gespült, bei 60°C kurz geseift und nochmals gespült. Man erhält ein Tuch, das nur an der Stelle, an der sich das Druckmuster befindet, rot gefärbt ist.

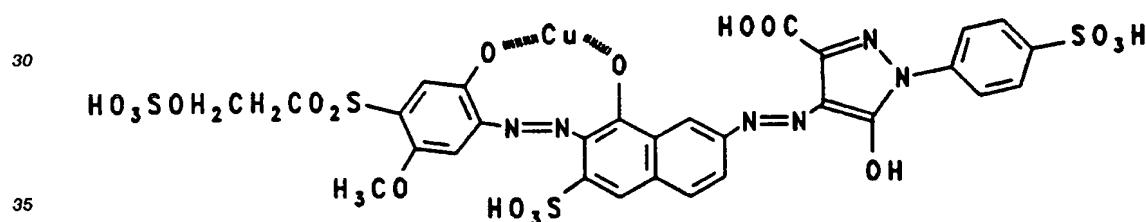
Zur Erzielung weiterer Farbeffekte färbt man das Gewebe anschließend beispielsweise nach einem herkömmlichen Ausziehverfahren mit 1 % (im Flottenverhältnis 1:10, bezogen auf das Warenge wicht) des elektrolythaltigen Farbstoffes der Formel (bekannt aus der DE-A-1 943 904)



Es entsteht ein roter Druck auf einem roten Grund mit verschiedener Nuance.

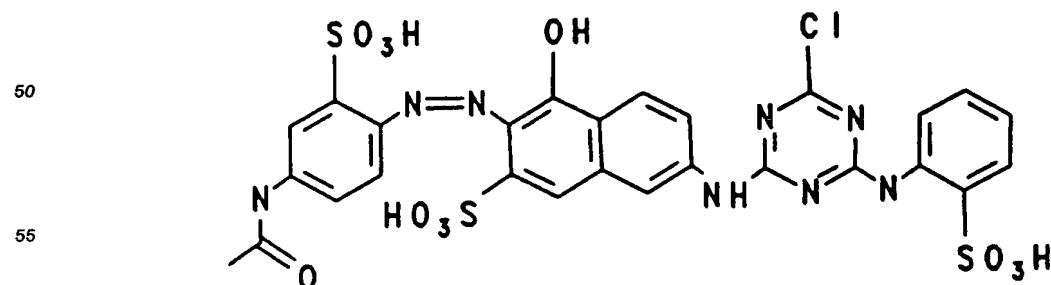
15 Beispiel 5

Ein Gewebe aus gebleichter und mercerisierte Baumwolle wird mit einer wäßrigen Lösung, die in 1000 Teilen 100 Teile 2-Oxo-1,3-oxazolidin, 200 Teile Natriumtrichloracetat und 650 Teile Wasser enthält, bedruckt. Das Bedrucken geschieht durch Einfüllen der Vorbehandlungsflotte in eine Tintenkartusche eines handelsüblichen Tintenstrahldruckers und anschließendes Ink-Jet-Drucken dieser Lösung. Mit handelsüblichen Programmen werden Muster erzeugt und diese über den Drucker auf das Textil gesprührt. Das bedruckte Gewebe wird 5 Minuten mit Heißluft bei 160 °C fixiert. Das nicht sichtbare Druckmuster wird anschließend 5 Minuten bei 80 °C gewaschen, um überschüssiges Alkali zu entfernen.
 Das so vorbehandelte Gewebe wird dann in einem Verhältnis von 1:10 einer wäßrigen Farbstoffflotte, die 25 % (bezogen auf das Gewicht des Gewebes) eines elektrolythaltigen Farbstoffs der nachstehenden Formel enthält,



für 30 Minuten bei 60 °C ausgesetzt. Nach Beendigung des Färbevorganges wird das Gewebe gespült, bei 40 60 °C kurz geseift und nochmals gespült. Man erhält ein Tuch, das nur an den Stellen, an denen sich das Druckmuster befindet, schwarz gefärbt ist. Die Färbeblotte wird mit dem Farbstoff wieder aufkonzentriert und ist bereit für die nächste Färbung.

Zur Erzielung weiterer Farbeffekte färbt man das Gewebe anschließend beispielsweise nach einem herkömmlichen Ausziehverfahren mit 2 % (im Flottenverhältnis 1:10, bezogen auf das Warenge wicht) des elektrolythaltigen Farbstoffs der Formel (bekannt aus der Schweizer Patentin meldungs-Veröffentlichung 45 CH-PS 350 390)



Es entsteht ein tiefschwarzer Druck auf einem brillantroten Grund (scharlach).

Beispiel 6 bis 16

- 5 In analoger Weise zu den voranstehenden Beispielen werden mit den nachstehenden Farbstoffen Färbungen hergestellt.

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
6	 (bekannt aus der DE-OS 1 813 438, Bsp. 1)	scharlach

25

30

35

40

45

50

55

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
7	<p>(bekannt aus der DE-AS 1 126 647)</p>	rot
8	<p>(bekannt aus EP-PS 0 073 481)</p>	gelb
9	<p>(bekannt aus EP-PS 0 028 788)</p>	blau
10	<p>(bekannt aus der DE-OS 2 733 109, Bsp. 2)</p>	rotbraun

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
11	<p>(bekannt aus der EP-OS 0 144 766)</p>	blau
12	<p>(bekannt aus der EP-OS 99 721)</p>	blau
13	<p>(bekannt aus der EP-OS 0 457 715)</p>	gelb

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
14	<p>(bekannt aus der EP-OS 0 158 233, Bsp. 3)</p>	rot
15	<p>(bekannt aus der EP-PS 0 094 055)</p>	rot
16	<p>(bekannt aus der DE-OS 2 001 960)</p>	rot

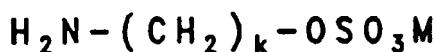
45 Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken und Färben von flächigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) zunächst eine wässrige Lösung, enthaltend ein unter Fixierbedingungen alkalisch wirkendes Mittel sowie eine Verbindung, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, welche auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, unter Anwendung eines Druckverfahrens auf das flächige Fasermaterial aufbringt, dann
 - b) das flächige Fasermaterial einer Fixierbehandlung unterzieht, wobei das flächige Fasermaterial modifiziert wird, und schließlich gegebenenfalls
 - c) das modifizierte flächige Fasermaterial einmal oder mehrmals nach einem üblichen Auszieh- oder Klotzverfahren färbt.

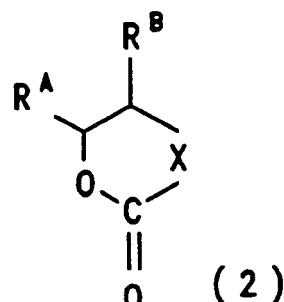
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial Cellulosefasern enthält, vorzugsweise Baumwolle ist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein faserreaktiver Farbstoff ist.
- 10 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Druckverfahren die Ink-Jet-Sprühtechnik oder eine andere berührungslose Minimalauftragsprühtechnik verwendet wird.
- 15 5. Verfahren nach mindestens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalisch wirkende Mittel Natriumtrichloracetat, Natriumformiat, Natriumcitrat, Natriumtartrat, Natriumoxalat, Kaliumfluorid oder ein Gemisch der genannten Alkalosalze ist.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, mit welcher das Fasermaterial bedruckt und modifiziert wird, eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2) ist,

20

25



(1)



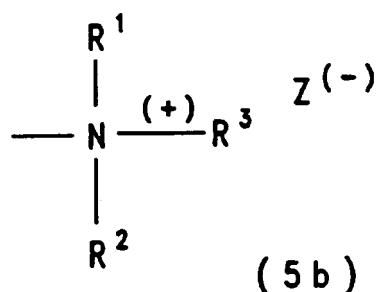
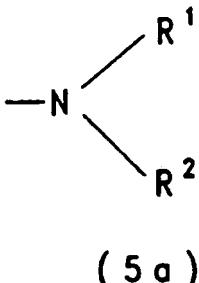
30

in welcher bedeuten:

- M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall;
- k ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 2;
- 35 R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (5a) oder (5b)

40

45



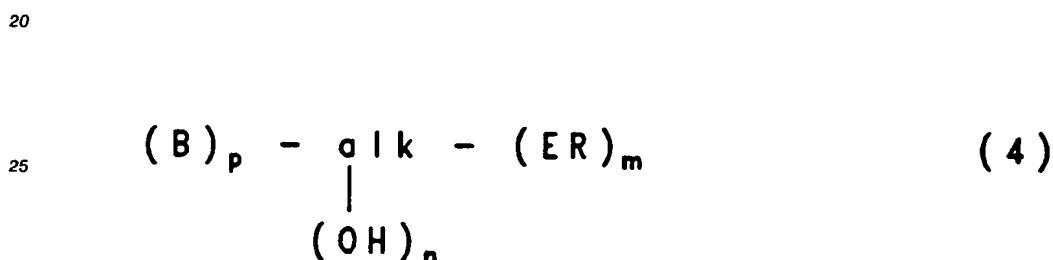
50

substituiert sein kann, in welchen

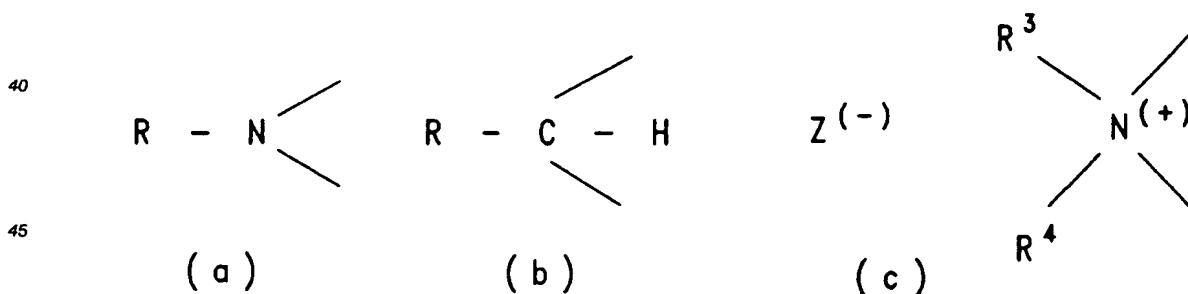
- R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
- R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
- R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder
- 55 R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom einen aus einem Alkylrest von 5 bis 8 C-Atomen oder zwei Alkylenresten von 1 bis 4 C-Atomen und einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe der Formel -NH- gebildeten gesättigten heterocyclischen Rest darstellen, und

- $Z^{(-)}$ ein Anion bedeutet;
- R^B hat eine der für R^A angegebenen Bedeutungen;
- X ist eine Gruppe -O- oder -NH-.

- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit welcher das Fasermaterial bedruckt und modifiziert wird, eine Verbindung der allgemeinen Formel (3) oder (4)



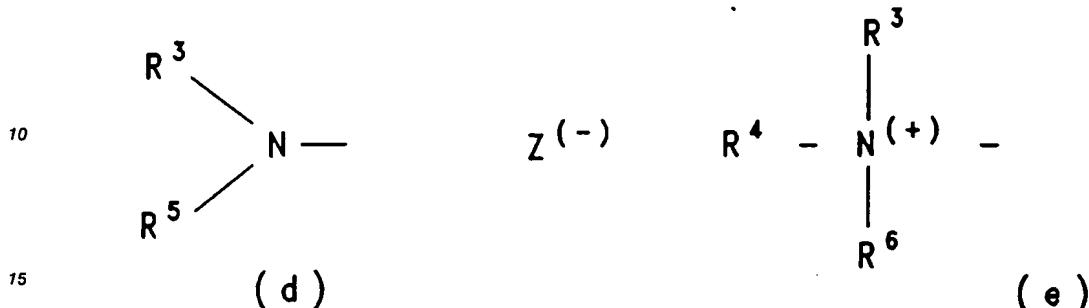
30 ist, in welchen bedeuten:
 ER ist eine Estergruppe;
 A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylengruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Rings, worin
 35 A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



50	ist, in welchen R	ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Heterogruppen die aus den Gruppen -O- und -NH-ausgewählt sind, unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
55	R ³ R ⁴	Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

Z⁽⁻⁾
B ein Anion bedeutet;
ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino-oder Ammoniumgruppe
der allgemeinen Formel (d) oder (e)

5



R³, R⁴ und Z⁽⁻⁾ in welchen
20 R⁵ eine der obengenannten Bedeutungen besitzt und
R⁶ Methyl oder Ethyl ist und
p Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen,
25 der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradket-
tiger oder verzweigter Alkylenrest von 3- bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2
Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbro-
chen ist;
alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen oder
30 ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, der
durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt
sind, unterbrochen ist;
m ist die Zahl 1 oder 2;
n ist eine Zahl von 1 bis 4;

35 die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen können sowohl an einem primären,
sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylenrestes gebunden sein.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbin-
dung, mit welcher das Fasermaterial bedruckt und modifiziert wird, N-(2-Sulfatoethyl)-piperazin, 2-Oxo-
40 1,3-oxazolidin oder β -Sulfato-ethylamin ist.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbin-
dung, mit welcher das Fasermaterial bedruckt und modifiziert wird, in einer Konzentration zwischen 1
und 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 und 10 Gew.-%, in der wäßrigen Lösung vorliegt.
- 45 10. Ein nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 bedrucktes und gefärbtes
flächiges Fasermaterial.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 2779

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
P, A	EP-A-0 546 476 (HOECHST) * Seite 11 - Seite 12; Beispiel 1 * * Seite 12; Beispiel 3 * * Seite 13; Beispiel 4 * ---	1-10	D06P1/642 D06P3/66
A	GB-A-479 341 (BRITISH CELANESE LTD) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 45 * ---	1-10	
D, A	BAYER ET AL 'Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl), Band VI/2' 1963 , GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART, DE * Seite 452 - Seite 457 * ---	1-10	
D, A	BECKERT ET AL 'Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl), Band E11, organische Schwefel-Verbindungen' 1985 , GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART, DE * Seite 997 - Seite 1004 * ---	1-10	
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Bd. 21 , 1977 , NEW YORK US Seiten 1933 - 1944 WARD, BENERITO 'Grafting of cyclic carbonates onto cotton and modified cottons.' * das ganze Dokument * ---	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) D06P
D, A	BAASNER ET AL 'Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl), Band E4, Kohlensäure-Derivate' 1983 , GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART, DE * Seite 82 - Seite 88 * * Seite 192 - Seite 194 * ---	1-10	
A	FR-A-2 226 504 (CIBA) * Seite 4, Zeile 24 - Zeile 40 * * Seite 6, Zeile 9 - Zeile 15 * * Seite 14 - Seite 15; Beispiele 24,35 * ---	1-10 -/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prakt	
DEN HAAG	19. Mai 1994	Delzant, J-F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 2779

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
E	EP-A-0 590 397 (HOECHST) * das ganze Dokument *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	19. Mai 1994	Delzant, J-F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			